

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233115

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-037809

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1998

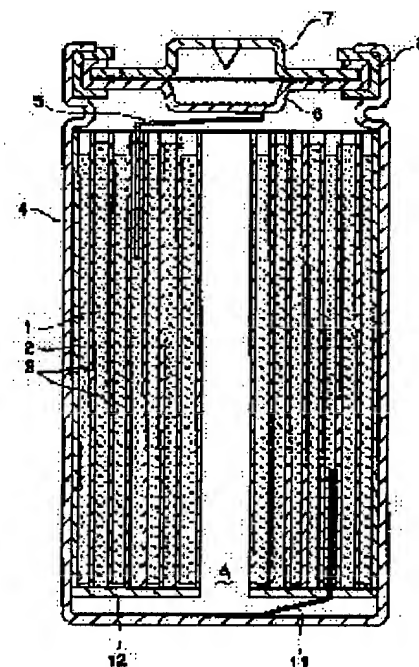
(72)Inventor : SAGISAKA HIROTO
NISHINO NAOYA
NAGURA HIDEAKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress rising of a battery temperature in the case where a nonaqueous electrolyte battery is crushed by compression to provide a highly safe nonaqueous electrolyte battery.

SOLUTION: This battery is composed by winding via a separator 3 a positive pole plate 1 applied with a positive electrode depolarizing mixture using an oxide containing Li as a positive electrode active material, and a negative electrode sheet 2 comprising a carbon material, on the surface of a current collector. Thickness of the positive electrode depolarizing mixture is made to be not less than 300 μ m and not more than 400 μ m, and apparent density of the mixture is made to be 2.6-3.2 g/cm³.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(15)日本特許庁 (J.P.)

(16) 公開特許公報 (A)

(17)特許公報番号

特開平11-233115

(18)公開日 平成11年(1999)8月27日

(51)Int.Cl. ⁴	威別 1.1)	PT		
H 0 1 M	1/82	H 0 1 M	1/82	Z
	A/02		1/02	C
	10/40		10/40	Z

審査請求 大特許 請求項の数 1 (1) (全 11 項)

(21)出願番号 特願平10-37800

(71)出願人 000047721

(22)出願日 平成10年(1998)3月19日

富士電気化学株式会社
東京都港区新橋5丁目38番11号

(72)発明者 馬場 秀人

東京都港区新橋5丁目38番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 西澤 真由

東京都港区新橋5丁目38番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 平川 秀博

東京都港区新橋5丁目38番11号 富士電気
化学株式会社内

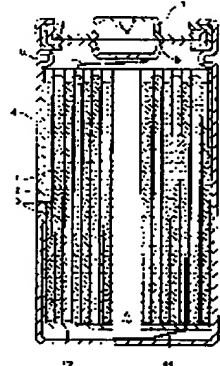
(74)代理人 井野十 一也 他 (外 2 名)

(34) [発明の名称] 非水電解液電池

(5)【要約】

【課題】 非水電解液電池が圧縮されて潰された場合における電池温度の上昇を抑え、安全性の高い非水電解液電池を提供することにある。

【解決手段】 Liを含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板1と炭素材料からなる負極シート2とを、セパレータ3を介して巻回した非水電解液二次電池において、前記正極合剤の厚みを300 μ m以上400 μ m以下とし、且つ、前記正極合剤の見かけの密度を2.6~3.2g/cm³とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liを含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布してなる正極板と炭素材料からなる負極シートとをセパレータを介して巻回した非水電解液二次電池において、前記正極合剤の厚みが300 μ m以上400 μ m以下であり、前記正極合剤の見かけの密度が2.6~3.2g/cm³であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Liを含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極と炭素材料からなる負極とをセパレータを介して巻回した非水電解液二次電池、特にその正極板の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、軽量で高電圧で使用できる非水電解液二次電池としてリチウムイオン二次電池が商品化され、ノート型パソコンや携帯電話の電源として使われている。

【0003】このリチウムイオン二次電池は、Liを含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板と炭素材料からなる負極シートとを、セパレータを介して巻回し、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの有機溶媒に電解質として例えばLiPF₆を加えたものを電解液として用いたもので、電池内部でリチウムは常にイオンの状態で存在する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記リチウムイオン二次電池は高容量であるため誤使用や、電池自体に負荷がかかった場合の危険性は高く、安全性を確保するために様々な工夫がなされているが、正極合剤を集電体の表面に塗布した正極と炭素材料からなる負極とをセパレータを介して巻回した非水電解液二次電池においては、電池に外的な力がかかるなどして電池が圧縮されて潰された場合に、電池内部において前記正極と負極との間のセパレータが破れて内部ショートが起こると、電池温度が急激に上昇して、電池の発火や破裂を招く虞があるという問題があった。

【0005】本発明は上記の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は、前記非水電解液電池が圧縮された場合における電池温度の上昇を抑えることができる安全性の高い非水電解液電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、Liを含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板と炭素材料からなる負極シートとを、セパレータを介して巻回した非水電解液二次電池において、その正極を改良することによって電池の安全性の向上が図れ

ることを見いだした。

【0007】即ち、正極板として、Al集電体に正極合剤をAl箔の両面に150 μ mづつ塗布したものをを用い、この正極板と負極シートとをセパレータを介して渦巻き状に巻回し電極群を得、この電極群を用い単一型（ ϕ 34mm \times 60mm）のリチウム二次電池を作成したところ、電池を圧縮した場合の電池表面温度を低くすることができた。同様にして、正極板の正極合剤の厚みを変えてみたところ、正極合剤の厚みが300 μ m以上400 μ m以下である場合に、電池を潰したときの電池表面温度の上昇が低く抑えられ、電池の安全性が向上することを発見した。

【0008】一方、リチウム二次電池の大容量化という観点から試験を繰り返したところ、正極合剤の見かけ密度が2.6~3.2g/cm³の範囲、即ち2.6g/cm³以上3.2g/cm³以下の範囲である場合に、大放電時の電池の容量特性が向上するという結論を得た。

【0009】つまり、本発明では、Liを含む酸化物を正極活物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板と炭素材料からなる負極シートとを、セパレータを介して巻回した非水電解液二次電池において、前記正極合剤の厚みを300 μ m以上400 μ m以下とし、且つ、前記正極合剤の見かけの密度を2.6~3.2g/cm³とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について実施例を中心に説明する。

【0011】【電池の組立】図1は、本発明による単1型巻回式非水電解液二次電池の断面図である。図1において、1は正極板であり、正極活物質のLiCoO₂と、導電材のカーボン粉末と結着剤のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の水性ディスページョンを重量比85:10:5の割合で混合ペースト状に混練したものを、厚さ20 μ mのアルミニウム箔からなる集電体の両面に、同じ量だけ正極合剤として塗布した後、乾燥、圧延し、所定の大きさに切断して帯状正極シートを作成した。このシートの長さ方向に対して垂直に合剤を掻き取り、チタン製正極リード板を集電体上にスポット溶接して取り付けた。

【0012】活物質のLiCoO₂は、酸化コバルト（CoO）と炭酸リチウム（Li₂CO₃）をモル比で2:1に混合し、空気中で900℃で、9時間加熱したものをを用いた。また上記の材料の混合比のうちPTFEの水性ディスページョンの割合はそのうちの固形分の割合である。この時の正極活物質の重量は45gである。

【0013】2は炭素材料からなる負極シートで、黒鉛材料として市販の天然黒鉛と結着剤のPTFEの水性ディスページョンを重量比で100:5の割合で混練したものを、ニッケル製エキスパンドメタルに圧入し、乾

燥、切断し、帯状負極シートを作成した。このシートの一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、ニッケル製負極リードを集電体上にスポット溶接して取り付けた。なお、PTFEの比率は上記と同様固形分の割合である。負極中の炭素質粉末の重量は20gである。

【0014】これら正極板1と負極シート2を、ポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータ3を介して渦巻状に巻回し、外装缶4内に挿入する。挿入後、チタン製リード5をステンレス製封口板6にスポット溶接する。7はアルミニウム製の正極カップ兼正極端子で、予め封口板6にスポット溶接してある。また負極リード板11は、負極端子を兼ねた外装缶4の円形底面の中心位置に、スポット溶接してある。8はポリプロピレン製の絶縁ガasketである。10は電池に異常が起きて、電池内圧が上昇した場合に内部ガスが外部へ放出されるように取り付けである安全弁である。12はポリプロピレン製絶縁底板で、巻回時に生じる空間Aと同面積になるように穴が開いている。

【0015】以上の操作の後、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートがそれぞれ1:1の割合の有機溶媒に電解質としてLiPF₆ (1mol/l) 加えたものを電解液とし、8.5g注入し封口する。完成電池のサイズは単一型(φ34mm×60mm)である。

【0016】表1に実施例及び比較例とした試作電池の正極板の合剤厚み(μm)と見掛け密度(g/cm³)の一覧を示す。

【0017】

【表1】

表1 比較例及び実施例一覧

試作電池	正極板合剤厚み (μm)	見掛け密度 (g/cm ³)
実施例1	250	2.5
実施例2	200	2.5
比較例1	300	2.5
比較例2	250	2.5
比較例3	200	2.5
比較例4	150	2.5
比較例5	100	2.5
比較例6	50	2.5
比較例7	25	2.5
比較例8	12.5	2.5
比較例9	6.25	2.5
比較例10	3.125	2.5
比較例11	1.5625	2.5
比較例12	0.78125	2.5
比較例13	0.390625	2.5
比較例14	0.1953125	2.5
比較例15	0.09765625	2.5
比較例16	0.048828125	2.5
比較例17	0.0244140625	2.5
比較例18	0.01220703125	2.5
比較例19	0.006103515625	2.5
比較例20	0.0030517578125	2.5
比較例21	0.00152587890625	2.5
比較例22	0.000762939453125	2.5
比較例23	0.0003814697265625	2.5
比較例24	0.00019073486328125	2.5
比較例25	0.000095367431640625	2.5
比較例26	0.0000476837158203125	2.5
比較例27	0.00002384185791015625	2.5
比較例28	0.000011920928955078125	2.5
比較例29	0.0000059604644775390625	2.5
比較例30	0.00000298023223876953125	2.5
比較例31	0.000001490116119384765625	2.5
比較例32	0.0000007450580596923828125	2.5
比較例33	0.00000037252902984619140625	2.5
比較例34	0.000000186264514923095703125	2.5
比較例35	0.0000000931322574615478515625	2.5
比較例36	0.00000004656612873077392578125	2.5
比較例37	0.000000023283064365386962890625	2.5
比較例38	0.0000000116415321826934814453125	2.5
比較例39	0.00000000582076609134674072265625	2.5
比較例40	0.000000002910383045673370361328125	2.5
比較例41	0.0000000014551915228366851806640625	2.5
比較例42	0.00000000072759576141834259033203125	2.5
比較例43	0.000000000363797880709171295166015625	2.5
比較例44	0.0000000001818989403545856475830078125	2.5
比較例45	0.00000000009094947017729282379150390625	2.5
比較例46	0.000000000045474735088646411895751953125	2.5
比較例47	0.0000000000227373675443232059478759765625	2.5
比較例48	0.00000000001136868377216160297393798828125	2.5
比較例49	0.000000000005684341886080801486968994140625	2.5
比較例50	0.0000000000028421709430404007434844970703125	2.5
比較例51	0.00000000000142108547152020037174224853515625	2.5
比較例52	0.000000000000710542735760100185871124267578125	2.5
比較例53	0.0000000000003552713678800500929355621337890625	2.5
比較例54	0.00000000000017763568394002504646778106689453125	2.5
比較例55	0.000000000000088817841970012523233890533447265625	2.5
比較例56	0.0000000000000444089209850062616169452667236328125	2.5
比較例57	0.00000000000002220446049250313080847263336181640625	2.5
比較例58	0.000000000000011102230246251565404236316680908203125	2.5
比較例59	0.0000000000000055511151231257827021181583340541015625	2.5
比較例60	0.00000000000000277555756156289135105907916702705078125	2.5
比較例61	0.000000000000001387778780781445675529539583513525390625	2.5
比較例62	0.0000000000000006938893903907228377647697917567626953125	2.5
比較例63	0.00000000000000034694469519536141888238489587838134765625	2.5
比較例64	0.000000000000000173472347597680709441192447939190673828125	2.5
比較例65	0.0000000000000000867361737988403547205962239695953369140625	2.5
比較例66	0.00000000000000004336808689942017736029811198479766845703125	2.5
比較例67	0.000000000000000021684043449710088680149055992398834228515625	2.5
比較例68	0.00000000000000001084202172485504434007452799619941711428125	2.5
比較例69	0.000000000000000005421010862427522170037263998099708557140625	2.5
比較例70	0.0000000000000000027105054312137610850018631995498535285703125	2.5
比較例71	0.00000000000000000135525271560688054250093159977492676428515625	2.5
比較例72	0.0000000000000000006776263578034402712500465799887463371428125	2.5
比較例73	0.00000000000000000033881317890172013562502328999437316857140625	2.5
比較例74	0.000000000000000000169406589450860067812511644997186959285703125	2.5
比較例75	0.0000000000000000000847032947254300339062558224985934796428515625	2.5
比較例76	0.000000000000000000042351647362715016953127911249297989821428125	2.5
比較例77	0.0000000000000000000211758236813575084765639556246489949107140625	2.5
比較例78	0.00000000000000000001058791184067875423828197781232449745535703125	2.5
比較例79	0.000000000000000000005293955920339377119140988906162248727678515625	2.5
比較例80	0.00000000000000000000264697796016968855957049445308112436383928125	2.5
比較例81	0.0000000000000000000013234889800848442797852472265405621819169140625	2.5
比較例82	0.000000000000000000000661744490042422139892623613270281095959453125	2.5
比較例83	0.0000000000000000000003308722450212110699463118066351405479797265625	2.5
比較例84	0.00000000000000000000016543612251060553497315590331757027398986328125	2.5
比較例85	0.000000000000000000000082718061255302767486577951658785136994931640625	2.5
比較例86	0.0000000000000000000000413590306276513837432889758293925684974658203125	2.5
比較例87	0.00000000000000000000002067951531382569187164448791469628424873291015625	2.5
比較例88	0.000000000000000000000010339757656912845935822243957348142124366455078125	2.5
比較例89	0.0000000000000000000000051698788284564229679111219786740710621832275390625	2.5
比較例90	0.00000000000000000000000258493941422821148395556098933703553109161376953125	2.5
比較例91	0.000000000000000000000001292469707114105741977780494668517765545556884765625	2.5
比較例92	0.00000000000000000000000064623485355705287098889024733425887772777923828125	2.5
比較例93	0.000000000000000000000000323117426778526435494445123667212943863889619140625	2.5
比較例94	0.0000000000000000000000001615587133892632177472225618336064719319448095703125	2.5
比較例95	0.00000000000000000000000008077935669463160887361127891680323596597240478515625	2.5
比較例96	0.0000000000000000000000000403896783473158044368056394584016179829862023928125	2.5
比較例97	0.00000000000000000000000002019483917365790221840281972920080999149310119640625	2.5
比較例98	0.000000000000000000000000010097419586828951109201409864600404995746550598203125	2.5
比較例99	0.0000000000000000000000000050487097934144755546007049323002024978732752991015625	2.5
比較例100	0.0000000000000000000000000025243548967072377773003524661500101248638639955078125	2.5

【0018】【電池試験方法】表1に示した各仕様電池を、1.5A、1.4V、5時間の条件で定電流電圧充電を行い、電池を直径の1/2になるまで圧縮し、その時の電池表面温度を測定した。

【0019】また、表1に示した各仕様電池を、1.5A、1.4V、5時間の条件で定電流電圧充電を行い、0.2Cの電流で放電して得られた電池容量(通常のカタログ記載容量)と、それより大きい2Cで放電した電池容量との比をとり、電池の電流特性を比較した。(1Cの電流値は5Aとした。)

上記圧縮試験においては、電池表面温度が手で触ることのできる60℃以下となるもので、且つ、電流特性では2Cの放電容量が0.2Cの放電容量の80%以上であるものを実施例とした。

【0020】【試験結果】表1に示した各仕様電池の試験結果を表2に示す。また、表3に、それらの試作電池についての圧縮時の表面温度と放電容量特性の試験結果を、正極板の合剤厚みと見掛け密度との相関として示す。表3中、Co (mg/cm²) は正極板の単位面積当たりのコバルト量 (mg/cm²) である。

【0021】

【表2】

表2 実施例1～6

実施例	見かけ密度 (g/cm^3)	2C容量/0.2C容量 (%)
実施例1	2.6	82
実施例2	2.6	82
実施例3	2.6	82
実施例4	2.6	82
実施例5	2.6	82
実施例6	2.6	82
比較例1	2.6	82
比較例2	2.6	82
比較例3	2.6	82
比較例4	2.6	82
比較例5	2.6	82
比較例6	2.6	82
比較例7	2.6	82
比較例8	2.6	82
比較例9	2.6	82
比較例10	2.6	82
比較例11	2.6	82
比較例12	2.6	82
比較例13	2.6	82
比較例14	2.6	82

【0022】

【表3】

実施例	見かけ密度 (g/cm^3)	2C容量/0.2C容量 (%)
実施例1	2.6	82
実施例2	2.6	82
実施例3	2.6	82
実施例4	2.6	82
実施例5	2.6	82
実施例6	2.6	82
比較例1	2.6	82
比較例2	2.6	82
比較例3	2.6	82
比較例4	2.6	82
比較例5	2.6	82
比較例6	2.6	82
比較例7	2.6	82
比較例8	2.6	82
比較例9	2.6	82
比較例10	2.6	82
比較例11	2.6	82
比較例12	2.6	82
比較例13	2.6	82
比較例14	2.6	82

【0023】表3から分かるように、実施例1～実施例6のもの、つまり合剤厚みが300～400 μm の範囲に収まっているものは、電池を満したときの表面温度が60℃以下に抑えられている。また、一般に放電の電流値を上げると電池容量が下がるのが通常であるが、実施例1～実施例6のもの、つまり見かけ密度が2.6～3.2 g/cm^3 の範囲内に収まっているものは、2C容量/0.2C容量の値が80%以上とかなり高い値を示す。

【0024】上記結果より、正極合剤塗布厚さを300 μm 以上、400 μm 以下で且つ正極合剤の見かけの密度が2.6～3.2 g/cm^3 にすることで、電池を圧縮した場合の電池表面温度を下げることができ、高容量で安全性の高い電池を得ることができた。

【0025】なお、比較例2と比較例13については、合剤厚みが300～400 μm の範囲に収まっている

が、見かけ密度が2.6～3.2 g/cm^3 の範囲外になっており、2C容量/0.2C容量の値が77%及び74%と小さく、電池容量が小さいため不適当である。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、Liを含む酸化物を正極活性物質とする正極合剤を集電体の表面に塗布した正極板と、炭素材料からなる負極シートとを、セパレータを介して巻回した非水電解液二次電池において、前記正極合剤の厚みを300 μm 以上400 μm 以下とし、且つ、前記正極合剤の見かけの密度を2.6～3.2 g/cm^3 とすることで、電池を圧縮して満した場合の電池表面温度を下げることができ、高容量で安全性の高い電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による単1型巻回式非水電解液二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極シート
- 3 セパレータ
- 4 外装缶
- 5 リード

- 6 封口板
- 7 正極カップ兼正極端子
- 8 絶縁ガスケット
- 10 安全弁
- 11 負極リード板
- 12 絶縁底板

【図1】

